ZUR KENNTNIS
DER
PHTALAZINDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER
PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN
AM 18. MÄRZ 1895
VON

Otto Bromberg
aus Wandsbek.

OPPONENTEN:

Herr Bergbaubeflissener Hornung.
„ stud. rer. techn. Schmilinsky.
„ Dr. phil. Hecker.

BERLIN
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

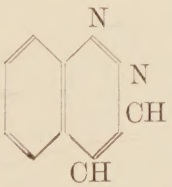
Meinen lieben Eltern.

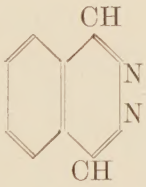
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0182

Einleitung.

Wenn in einem Benzolring des Naphthalins für zwei benachbarte Methingruppen zwei Stickstoffatome eintreten, so kann nach der Theorie eine der folgenden Verbindungen





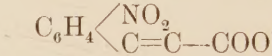
entstehen.

Der ersteren hat V. v. Richter [1]) wegen der Analogie mit dem Chinolin den Namen Cinnolin gegeben. Sie kann als ein Chinolin aufgefasst werden, in welchem die an Stickstoff gebundene CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist. Für die dem

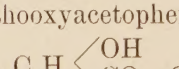
[1]) Ber. XVI. 677.

zweiten Schema entsprechende Verbindung hat Liebermann [1]) den Namen Phtalazin gewählt.

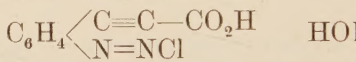
V. v. Richter gelangte zu Derivaten des Cinnolins bei seinen Versuchen, von der Orthonitrophenylpropiolsäure



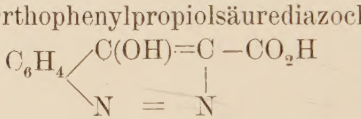
ausgehend das Orthooxyacetophenon



darzustellen. Aus dem Diazochlorid der Orthoamidophenylpropiolsäure bildet sich nach folgender Gleichung eine Carbonsäure des Cinnolins:

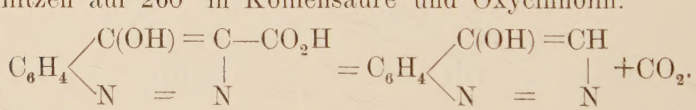


Orthophenylpropiolsäurediazochlorid

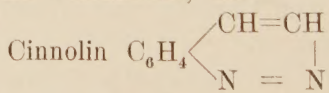


Oxycinnolincarbonsäure.

Die Oxycinnolincarbonsäure spaltet sich beim Erhitzen auf 260° in Kohlensäure und Oxycinnolin.



Letzteres sollte, so durfte man hoffen, durch Reduktion in die Stammbase, das

Cinnolin 

übergehen.

[1]) Ber. XIX. 766.

Das bei der Destillation mit Zinkstaub neben Ammoniak überdestillierende Oel bestand jedoch teilweise aus Oxindol und zum grösseren Teil aus einem neuen Körper, der aber von v. Richter nicht als Cinnolin charakterisiert werden konnte.

Busch und Klett[1]), welche die Arbeit v. Richters aufnahmen, konnten durch direkte Reduktion des Oxycinnolins ebensowenig Cinnolin erhalten. Sie versuchten es nun in der Weise, dass sie

$$\text{Chlorcinnolin } C_6H_4 \begin{cases} CCl{=}CH \\ \quad\quad | \\ N = N \end{cases}$$

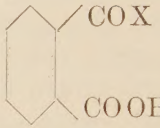
aus Oxycinnolin und Phosphorpentachlorid bereiteten und alsdann der Reduktion unterwarfen. Diese Versuche lieferten aber auch kein besseres Resultat.

Der synthetische Weg zu den Cinnolinderivaten geht somit aus von Benzolderivaten, die an einem Benzolkern ein Kohlenstoff und ein Sticktoff in Orthostellung tragen. Das Phtalazin und seine Derivate müssen sich im Hinblick auf seine Konstitutionsformel aus Benzolderivaten, die in Orthostellung zwei Kohlenstoff enthalten, gewinnen lassen. Um den zweiten Ring zu vervollständigen, wird man Verbindungen benutzen, welche zwei miteinander einfach gebundene Stickstoffatome enthalten. Mit einem sehr reaktionsfähigen Körper dieser Art, dem Phenylhydrazin, sind die ersten Phtalazinderivate gewonnen worden.

---

[1]) Ber. XXV. 2847.

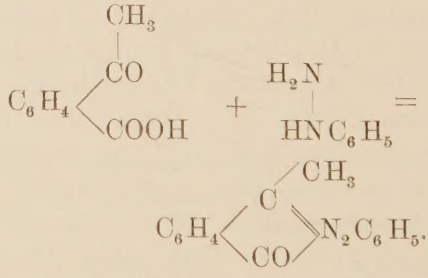
Als zweite Komponente dienten Orthoverbindungen der allgemeinen Formel



in welcher X sowohl ein Wassertoffatom wie Alkyl bedeuten kann.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion zwischen diesen Ketonsäuren und Phenylhydrazin nicht bei der Hydrazonbildung stehen bleibt, indem äquimolekulare Mengen beider Substanzen unter Austritt von einem Molekül Wasser auf einander wirken, sondern dass sich noch ein zweites Molekül Wasser abspaltet, wobei sich die Seitenketten zu einem Ringe schliessen, der die C- und N-Atome in der dem Phtalazin eigentümlichen Anordnung enthält.

So stellte Roser[1]) unter anderen aus der Acetophenon-o-carbonsäure eine Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ (1,3-Metylphenylphtalazon) gemäss folgender Gleichung dar:



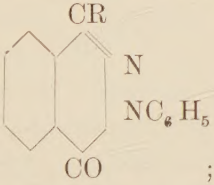
Später gelangte Liebermann[2]) zu ähnlichen Phtal-

[1]) Ber. XVIII. 802.
[2]) Ber. XIX. 763.

azinderivaten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure $(OCH_3)_2C_6H_2\langle\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}$ und Nitroopiansäure.

Aus der Bromopiansäure gewann K. Tust[1]) das entsprechende Bromopiansäurephenylhydrazid. Racine[2]) erhielt aus Phtalaldehydsäure $C_6H_4\langle\begin{matrix}CHC\\CCOH\end{matrix}$ den Körper $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\rangle N_2C_6H_5$ (3-Phenylphtalazon), Henriques[3]) aus o-Carboxylphenylglyoxylsäure die Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}C\langle\begin{matrix}COOH\\N_2C_6H_5\end{matrix}\\CO\end{matrix}$ (3-Phenylphtalazon-1-carbonsäure). Letztere spaltet sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und den Körper $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\rangle N_2C_6H_5$ (3-Phenylphtalazon), welcher identisch ist mit dem von Racine aus der Phtalaldehydsäure erhaltenen.

Die angeführten Kondensationen ergeben also sämtlich Körper der allgemeinen Formel

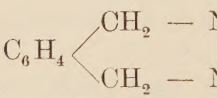


;

---

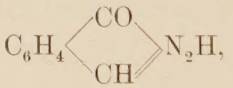
[1]) Ber. XXV. 1999.
[2]) Ann. 239, 86.
[3]) Ber. XXI. 1610.

aus ihnen könnte sich die Stammbase, das Phtalazin, nur auf grossen Umwegen darstellen lassen. Denn gelänge es auch die = CO-Gruppe dieser Körper in eine = CCl_2-Gruppe zu verwandeln und das Chlor mit Hülfe von Reduktionsmitteln zu eliminieren, so würde man nur hydrierte Phenylphtalazine, und zwar Phenyldihydro- oder Phenyltetrahydrophtalazine erhalten; es muss dahin gestellt bleiben, zu entscheiden, ob sich in Körpern dieser Art das Phenyl entfernen lassen würde. Nach den Beobachtungen über das einzige bekannte hydrierte Phtalazin, das von Gabriel und Pinkus [1]) beschriebene Tetrahydrophtalazin



sind die Hydroverbindungen sehr unbeständig.

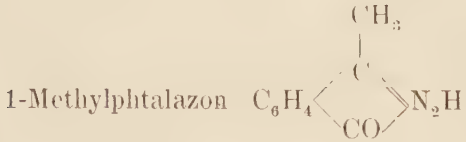
Dem Ziele, das Phtalazin selbst synthetisch darzustellen, konnte man nur näher kommen, wenn man statt des Phenylhydrazins das Hydrazin selbst anwandte. Dies ist von Gabriel und Neumann [2]) geschehen. Sie bereiteten aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin einen Körper



den sie Phtalazon nannten. (Nach Massgabe dieser Bezeichnung sind die oben erwähnten Phtalazone nachträglich benannt worden.) Analog lieferten Acetophenon-o-carbonsäure und α-Desoxybenzoin-o-carbon-

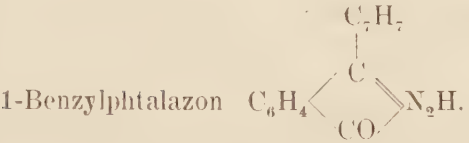
[1]) Ber. XXVI. 2214.
[2]) Ber. XXVI. 521 und 705.

säure mit Hydrazin behandelt die Homologen des Phtalazons, das



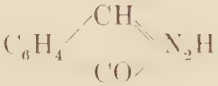
1-Methylphtalazon

und das

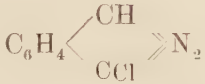


1-Benzylphtalazon

Da sich die Hoffnung, durch Reduktion dieser Körper das Phtalazin und die entsprechenden Homologen zu erhalten, nicht erfüllte, unter diesen Umständen vielmehr Phtalimidine neben Ammoniak erhalten wurden, führten die genannten Autoren das Phtalazon



durch Phosphoroxychlorid zunächst in das Chlorphtalazin

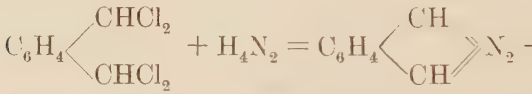


über und unterwarfen dieses der Reduktion. Doch es resultierte ebensowenig das Phtalazin, vielmehr wurde auch hier wieder ein Stickstoffatom in Form von Ammoniak eliminiert, und daneben entstanden Körper der Formel

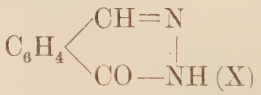
die Isoindole [1]) und Dihydroisoindole [2])

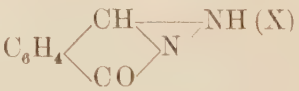
Es mag hier erwähnt werden, dass bereits Racine bei der Reduktion des 3-Phenylphtalazons unter Abspaltung der Hälfte des Stickstoffs ein Phtalimidin, das Phenylphtalimidin erhalten hat.

Ein Weg von den Phtalazonen zu dem Phtalazin bez. dessen Homologen ist also bislang nicht aufgefunden worden. Wohl aber ist die Substanz auf direktem Wege vor Jahresfrist von Gabriel und Pinkus [3]) erhalten worden und zwar aus dem ω_2-Tetrachlor-o-xylol und Hydrazin nach folgender Gleichung



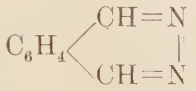
Im Hinblick auf ihre Entstehung aus Hydrazin (resp. Phenylhydrazin) kann man den Phtalazonen mit gleichem Rechte eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln zuschreiben:

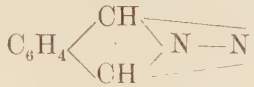
(I)  oder

(II) 

[1]) Ber. XXVI. 710.
[2]) Ber. XXVI. 526 u. 712.
[3]) Ber. XXVI. 2210.

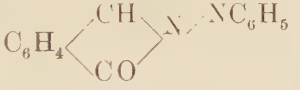
und demgemäss dem Phtalazin die Formel

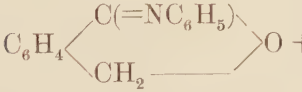
(I)  oder

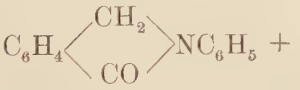
(II) 

erteilen.

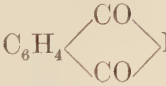
Liebermann und nach ihm Tust nehmen eine Bindung entsprechend den Formeln I an, während Roser und Gabriel die Frage offen lassen. Racine bevorzugt für das 3-Phenylphtalazon die Formel II, weil er durch Reduktion des Körpers ein Stickstoffatom eliminierte und zum Phenylphtalimidin[1]) gelangte. Die Formeln für diese Reduktion sind folgende:

 + $2H_2$ =

 + NH_3 oder

 + NH_3.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus dem Phenylphtalimidin Phtalanil[2])

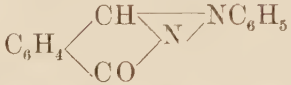
 .

Dasselbe entsteht auch direkt aus ersterem, wenn

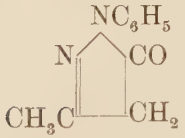
[1]) Ann. 239. 88.
[2]) Ann. 239. 88.

man es längere Zeit am Rückflusskühler kocht und schliesslich überdestilliert.[1])

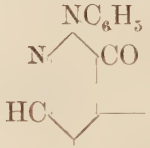
Henriques [2]) behauptet mit Recht, dass durch die Entstehung des Phenylphtalimidins und des Phtalanils aus dem 3-Phenylphtalazon in keiner Weise ein Beweis für die Konstitution



erbracht sei; er zieht vielmehr hauptsächlich aus Analogiegründen die Formel I vor, die sich in gewisser Hinsicht den Knorrschen Formeln der Pyrazolonderivate anschliesse



Phenylmethylpyrazolon

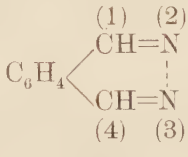


3-Phenylphtalazon.

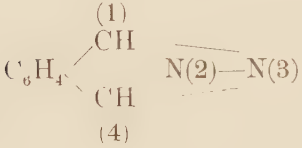
Da einerseits die Zahl der bekannten Phtalazinderivate sich auf die oben genannten und die von Gabriel und Neumann[3]) beschriebenen beschränkt, andrerseits die Reaktionen dieser Körperklasse noch nicht auf ihre Allgemeinheit geprüft sind, wurde mir von Herrn Professor Gabriel die Aufgabe gestellt, seine Arbeiten über das Benzylphtalazon[4]) fortzusetzen und die Darstellung von Homologen des Phtalazins zu versuchen.

[1]) Ber. XXI. 1612.
[2]) Ber. XXI. 1612.
[3]) Ber. XXVI. 502 u. 703.
[4]) Ber. XXVI. 713.

Ehe die Ergebnisse meiner Arbeiten geschildert werden, sei bemerkt, dass die Stellung der Substituenten nach Massgabe der von Gabriel aufgestellten Zahlen, wie sie aus den folgenden Formelbildern ersichtlich sind



oder



bezeichnet ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 1-Benzylphtalazon.

Das zu den folgenden Versuchen verwandte 1-Benzylphtalazon wurde nicht, wie von Gabriel [1]) angegeben, aus α-Desoxybenzoincarbonsäure und Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung bereitet, sondern durch direkte Einwirkung freien wässrigen Hydrazins auf Benzalphtalid, wodurch die Umwandlung des letzteren in die schwer krystallisierende α-Desoxybenzoin-o-carbonsäure vermieden wird. Zu dem Ende erwärmt man das Benzalphtalid, das nach den von Gabriel [2]) gegebenen Vorschriften bereitet ist, mit wenigen ccm Alkohol und einem geringen Ueberschuss Hydrazin im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100°. Schon in der Wärme scheiden sich lange strahlige Krystalle von 1-Benzylphtalazon ab, die beim Erkalten das ganze Rohr erfüllen. Das Benzalphtalid wird auf diese Weise fast quantitativ in 1-Benzylphtalazon umgewandelt.

[1]) Ber. XXVI. 712.
[2]) Ber. XVIII. 3470.

Alkylierung des 1-Benzylphtalazons.

In das 1-Benzylphtalazon muss wegen der vorhandenen Imidgruppe leicht Alkyl einführbar sein. Die in dieser Richtung mit Jodmethyl und Jodaethyl angestellten Versuche führten glatt zum erwünschten Resultat

a. Methylierung.

2,4 gr. Benzylphtalazon werden in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) und 10 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade gelöst; dann durch den Kühler 2 Mol. (2.8 g) Jodmethyl zugesetzt. Es tritt sofort heftige Reaktion ein und die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der in Wasser und in Salzsäure unlöslich ist. Aus Methylalkohol oder Aethylalkohol schiesst das Reaktionsprodukt in weissen glänzenden Krystallen an, die bei 148° schmelzen.

Die Analyse ergab:

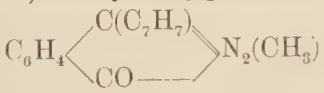
I. 0.2590 g Substanz lieferten 0,7270 g CO_2 und 0,1384 g. H_2O.

II. 0,1897 g Substanz lieferten bei 22° und 756,3 mm Barometerstand 18.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	II.	
C 76,80	76,56	—	pCt.
H 5,60	5,51	—	-
N 11,20	—	11,17	-

Der Körper ist also

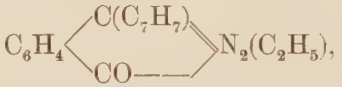
1,3-Benzylmethylphtalazon



b. Aethylierung.

2,4 g Benzylphtalazon werden in 1 ccm 33% Natronlauge und 5 ccm Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser gelöst; dann werden 2 Mol. Jodaethyl zugesetzt und das Ganze $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es setzt sich unter dem Alkohol eine ölige Schicht ab, die nach dem Verjagen desselben erstarrt und aus Holzgeist umkrystallisiert wird. Man erhält weisse Krystalle, die sich beim längeren Stehen an der Luft gelblich färben und bei 106° schmelzen; in Salzsäure sind sie unlöslich.

Der Körper ist dem vorher beschriebenen homolog und besitzt die Zusammensetzung



welche durch die Analyse bestätigt wird.

Dieselbe ergab:

I. 0,1930 g Substanz lieferten 0,5448 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

II. 0,2098 g Substanz lieferten bei 27° und 763,3 mm Barometerstand 20 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{16}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	
C : 77,27	76,90	—	pCt.
H : 6,06	6,34	—	„
N : 10,60.	—	10,65	„

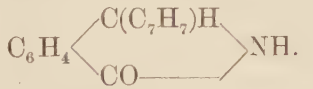
Reduktion des 1-Benzylphtalazons.

Die Reduktion des 1-Methylphtalazons mit nascierendem Wasserstoff führte zu einer stickstoffärmeren

Base, dem 1-Methylphtalimidin [1]). In der Benzylreihe bot sich eine Gelegenheit die Reaktion zu prüfen, da das 1-Benzylphtalimidin [2]) schon bekannt war.

1,2 g Benzylphtalazon wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, dann 20 ccm konc. Salzsäure (d = 1,19) und Zinkschnitzel zugegeben. Nach aufhörender Wasserstoffentwickelung wird die rötlich gefärbte Lösung mit viel Natronlauge versetzt. Es scheidet sich auf der Oberfläche ein rotes Oel ab, welches man mit Aether auszieht: der beim Verdunsten des Lösungsmittels verbliebene rote zähflüssige Syrup erstarrt allmählich zu sternförmig gruppierten Krystallnadeln. Die Krystalle sind in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, geben beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid eine schönkarminrote Färbung und schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 137°. Aus ihrer Lösung in starker Salzsäure werden sie durch Wasser wieder ausgefällt.

Die Base ist demnach, wie erwartet wurde, identisch mit der von Gabriel durch Reduktion des Benzalphtalimidins [3]) mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Base, dem 1-Benzylphtalimidin.



Die Analyse ergab:

I. 0,1950 g Substanz lieferten 0,5750 g CO_2 und 0,1047 g H_2O.

---

[1]) Ber. XXVI. 706.
[2]) Ber. XVIII. 1262 und Ber. XX. 2864.
[3]) Ber. XVIII. 1262 und Ber. XX. 2864.

II. 0.1810 g Substanz lieferten bei 28,5° und 755,3 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{15}H_{13}NO$	I.	II.
C : 80,72	80,41	— pCt.
H : 5,83	5,96	— -
N : 6,28	—	624 -

Aus dem 1-Benzylphtalazon ist von Gabriel und Neumann[1]) durch Phosphoroxychlorid das 1,4-Benzylchlorphtalazin bereitet worden in der Absicht daraus das Benzylphtalazin darzustellen. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und zwar zunächst, um die Reaktionsfähigkeit des Hallogenatoms zu prüfen, das Verhalten der Verbindung gegen Natriumäthylat und Natriumphenolat untersucht.

1,4-Benzylchlorphtalazin und Natriumäthylat.

1,3 g Benzylchlorphtalazin werden in 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, mit der für ein Mol. Natrium berechneten Menge Natriumäthylat versetzt und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Verjagen des Alkohols bleibt ein Oel zurück, das mit Wasser vermischt und mit Aether ausgezogen wird. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche zu Krystallen erstarrt, sich in fast allen Lösungsmitteln leicht löst, von siedendem Wasser sehr schwer, von Ligroin garnicht gelöst wird. Aus sehr wenig Alkohol fällt die Verbindung in rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 84—86° aus, die in Salzsäure schwer löslich sind. In dieser

[1]) Ber. XXVI. 713.

Lösung ruft Ferrocyankalium krystallisierte Fällungen hervor.

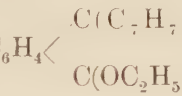
Die Analyse der Substanz ergab:

I. 0,2030 g Substanz lieferten 0,5746 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

II. 0,1522 g Substanz lieferten bei 26° und 751,2 mm Barometerstand 14,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:		
für $C_{17}H_{16}N_2O$:	I.	II.	
C : 77,27	77,19	—	pCt.
H : 6,06	6,21	—	-
N : 10,61	—	10,52	-

Der Körper ist also nach der Bildung und Analogie 1,4-Benzyläthoxyphtalazin

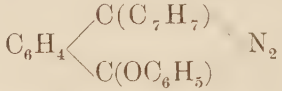


1,4-Benzylchlorphtalazin und Natriumphenolat

reagieren in analoger Weise auf einander. Es werden 0,23 g Natrium in der für ca. 30 Mol. berechneten Menge Phenol gelöst, in die Lösung 2,5 g Benzylchlorphtalazin eingetragen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Natronlauge scheidet aus der warmen Lösung eine feste Masse aus, die man einige Male aus Alkohol, dann aus Aethylessigester umkrystallisiert. Die würfelähnlichen Krystalle schmelzen bei 155° und geben mit starker Salzsäure eine Lösung, welche durch Platinchlorid, Ferrocyankalium, Kaliumbichromat und Pikrinsäure gefällt wird.

Der Körper ist

1,4-Benzylphenoxyphtalazin



Die Analyse ergab nämlich: 0,1887 g Substanz lieferten 0,5589 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
C : 80,77	80,76 pCt.
H : 5,13	5,22 „

Reduktion des 1,4-Benzylchlorphtalazins.

Durch Reduktion des Benzylchlorphtalazins versuchte ich zum 1-Benzylisoindol resp. 1-Benzyldihydroisoindol zu gelangen in ähnlicher Weise wie Gabriel aus dem Chlorphtalazin das Dihydroisoindol[1]) und aus dem 1,4-Methylchlorphtalazin das 1-Methylisoindol und 1-Methyldihydroisoindol[2]) gewonnen hat. Die Ausführung dieser Versuche bot von Anfang an gewisse Schwierigkeiten, weil die Benzylverbindung im Gegensatz zum Chlorphtalazin und 1-Methylchlorphtalazin in Salzsäure unlöslich ist und somit von dem Reduktionsmittel schwierig angegriffen wird. Ich versetzte daher zunächst eine Lösung des Körpers in Eisessig mit soviel starker Salzsäure, dass die Lösung noch klar blieb, und fügte Zinkschnitzel hinzu. Nachdem die lebhafte Wasserstoffentwickelung vorüber war, wurde jedoch aus der Lösung die Chlorverbindung unverändert wiedergewonnen.

[1]) Ber. XXVI. 526.
[2]) Ber. XXVI. 710.

In der Hoffnung, mit einem andern Reduktionsmittel bei höherer Temperatur zum Ziele zu gelangen, habe ich darnach das Benzylchlorphtalazin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschlussrohr mehrere Stunden auf ca. 200° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte indessen ausser Salmiak keine charakterisierte Substanz isoliert werden.

Den Grund für den Misserfolg bei den vorbeschriebenen Versuchen glaubte ich darin zu sehen, dass die Benzylgruppe den basischen Charakter des Chlorphtalazins erheblich vermindert. Es schien mir nun von Interesse zu prüfen, ob Alkylderivate des Chlorphtalazins sich in ihrem Verhalten dem schon früher untersuchten Methylchlorphtalazin [1]) an die Seite stellen würden. Für diese Versuche wählte ich die höheren Homologe, die Propyl- und Butylverbindungen, für welche das Propyliden- resp. Butylidenphtalid als Ausgangmaterial diente.

Propylidenphtalid.

Der Darstellung der genannten Verbindung habe ich ein Verfahren zu Grunde gelegt, welches Daube [2]) zur Bereitung der Aethylidenverbindung mit Erfolg benutzt hat.

100 g Phtalsäureanhydrid werden mit 100 g Buttersäureanhydrid und 100 g buttersaurem Natrium 8 Stunden im Oelbade auf 175° erhitzt. Es tritt zwar schon bei ca. 155° Kohlensäureentwicklung ein, doch ist die Temperatur zweckmässig bis 175° zu steigern,

[1]) Ber. XXVI. 709 ff.
[2]) Inaug.-Diss. Berlin 1895.

damit die Mischung möglichst flüssig wird und die Reaktion sich schneller vollzieht. Auf der geschmolzenen Masse bildet sich eine Schaumhaut, die gegen Ende der Reaktion verschwindet. Das erkaltete feste Reaktionsprodukt wird zur Lösung der gebildeten Natriumsalze mit warmem Wasser übergossen und durchgeschüttelt, nach dem Erkalten mit Ammoniak unter Kühlung neutralisiert und die trübe Lösung, in der ein braunes Oel fein verteilt ist, ca. 20 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Die Destillate, in denen sich ein gelbes schweres Oel absetzt, werden ausgeäthert und die Auszüge getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges hellgelbes Oel, dessen Menge im besten Falle 45 g gleich 41% der Theorie beträgt. Das Oel erstarrt in einer Kältemischung zu feinen weissen Nadeln, die aber bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder verflüssigen. Zur Analyse wurde das Oel der mehrmaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Es siedet unzersetzt unter 12 mm Druck bei 169°—170° und besteht der Analyse zufolge aus dem erwarteten

Propylidenphtalid $C_6H_4\begin{cases} C=C_3H_6 \\ CO \end{cases}O$

0,1519 g des Oeles lieferten 0,4185 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	75,76	75,14 pCt.
H	5,75	5,98 -

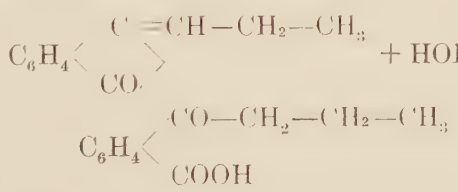
Lässt man das destillierte Oel mehrere Monate im Exsikkator stehen, so bildet sich eine feste ver-

schmierte Masse, in der einige Nadeln zu erkennen sind. Die Substanz erinnert in ihrer Unbeständigkeit an das einfachste Homologe dieser Reihe, das Methylenphtalid, welches allerdings in noch viel kürzerer Zeit den krystallisierten Zustand verliert und in eine amorphe, wahrscheinlich polymere Substanz übergeht.[1] Auch das Aethylidenphtalid[2] verschmiert allmählich beim Aufbewahren.

Butyrophenon-o-carbonsäure.

Einige ccm des öligen Propylidenphtalids werden in mässig koncentrierter Kalilauge in der Hitze gelöst. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure unter Kühlung mit Wasser allmählich die Säure als Oel ausgefällt, das in der Kälte zu braunen Krystallen erstarrt; dieselben sind in Alkohol leicht löslich. Beim Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther bilden sich harte zu Büscheln vereinigte farblose Krystalle. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aethylessigester-Ligroin umkrystallisiert, wobei Prismen vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurden.

Die Säure bildet sich aus dem Anhydrid durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:



[1]) Ber. XVII. 2551.
[2]) Daube. Inaug.-Diss. Berlin 1895.

Die Analyse ergab:

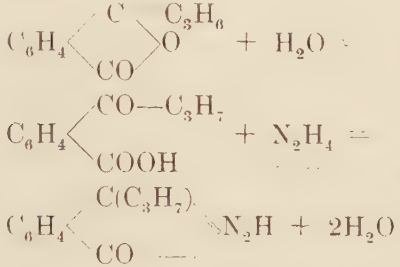
0,1831 g Substanz lieferten 0,4626 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Berechnet: für $C_{19}H_{12}O_3$	Gefunden:
C : 68,75	68,92 pCt.
H : 9,25	6.39 -

1-Propylphtalazon.

16 g Propylphtalid werden mit 30 ccm Alkohol und geringem Ueberschuss Hydrazin (3.5 g) mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 100° erwärmt. Es bildet sich eine rotgefärbte Lösung, aus der beim Erkalten eine weisse Krystallmasse ausfällt. Die Ausbeute betrug 11 g Phtalazon gleich 64 % der Theorie. Eine bessere fast quantitative Ausbeute erhielt ich, als ich 18.75 g Propylidenphtalid (1 Mol.) mit 13 ccm ca. 9 fach normaler Natronlauge (1 Mol.) übergoss, worin beim Erhitzen plötzliche Lösung unter Tiefbraunfärbung eintritt, und zu dieser heissen Lösung eine heisse Lösung von 14 g Hydrazinsulfat (1 Mol.) in 108 ccm Normalnatronlauge (1 Mol.) gab. Wird das Gemisch einige Augenblicke auf freier Flamme erhitzt, so gesteht die ganze Masse zu einem Brei von weissen Nadeln. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man den Brei noch kurze Zeit auf dem Wasserbade; dann wird er abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Menge des Reaktionsproduktes betrug 21 g. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Tierkohle stellt die Substanz farblose lange Nadeln vom Smp. 156° dar.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{11}H_{12}ON_2$ und somit den regulären Verlauf der Reaktion nach den Gleichungen:



I. 0.1577 g Substanz lieferten 0,4056 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.

II. 0,1842 g Substanz lieferten bei 21° und 748.6 mm Barometerstand 24.3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	
C 70,21	70,13	—	pCt.
H 6.38	6.35	—	-
N 14,89	—	14,86	-

1-Propylphtalimidin.

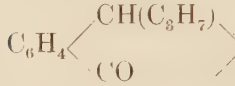
Man löst 0,9 g Propylphtalazon in 20 ccm konc. Salzsäure (d = 1,19) und versetzt mit Zinkschnitzeln. Nach einstündigem Stehen wird mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine weisse, teilweise rotgefärbte Krystallmasse, die sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in weisse Nadeln vom Smp. 135—136° verwandelt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

0,1487 g Substanz lieferten 0,4110 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$:	Gefunden:
C 75,43	75,39 pCt.
H 7,43	7,87 -

Die Reaktion hat mithin wie in den oben erwähnten Fällen unter Abspaltung von Ammoniak zu einem substitutierten Phtalimidin

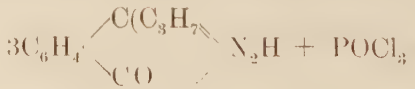


1-Propylphtalimidin

geführt.

1,4-Propylchlorphtalazin.

5 g Propylphtalazon werden mit 15 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid übergossen und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald entstandene hellgelbe Lösung sich rot, dann tiefschwarz violett gefärbt und an Leichtbeweglichkeit abgenommen hat. Giesst man diese Lösung allmählich in 60 ccm Wasser, so erhält man eine gefärbte Lösung. Nach dem Erkalten fällt durch Natronlauge ein braunes Oel aus, das zu einer lockeren braunen Krystallmasse erstarrt. Diese wird aus stark verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, wobei man lange farblose Nadeln vom Smp. 67° erhält. Die Ausbeute betrug 60—70 % der nach folgender Gleichung



$$3C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_3H_7). \\ \diagdown CCl \end{matrix} \quad N_2 + PO(OH)_3$$

berechneten Menge.

Die Analyse ergab:

I. 0,2046 g Substanz lieferten 0,4803 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

II. 0,1969 g Substanz lieferten bei 24,5° und 54,3 mm Barometerstand 23.8 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,2860 g Substanz gaben 0,19899 g AgCl entsprechend 0,0493 g Cl.

IV. 0,2166 g Substanz gaben 0,1507 g AgCl entsprechend 0,03728 g Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C : 63,92	64,03	—	—	—	pCt.
H : 5.79	5.86	–	—	—	-
N : 13,56	—	13,50	—	—	-
Cl : 17,19	—	—	17,25	17,21	-

Das Propylchlorphtalazin ist eine Base, die sich in der Wärme leicht in verdünnter Salzsäure löst. In der salzsauren Lösung rufen Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumferrocyanid und Kaliumbichromat leicht krystallisierende Fällungen hervor.

Reduktion des 1,4-Propylchlorphtalazins.

Die Reduktion des Propylchlorphtalazins verläuft analog der Reduktion des Chlorphtalazins, die zum Dihydroisoindol führte. — 5 g Propylchlorphtalazin werden 8 Stunden mit Zink und Salzsäure reduciert. Die zunächst tiefviolett gefärbte Lösung wird allmählich gelb und nach Verlauf von ca. 2 Stunden

farblos. Durch starkes Uebersättigen mit Natronlauge scheidet sich aus der Lösung ein rotes Oel ab, das den dem Piperidingeruch ähnlichen charakteristischen Geruch der Isoindole hat. Das Oel wird sofort mit Wasserdämpfen destilliert, wobei es farblos übergeht, sich an der Luft jedoch sehr bald rötet. Um diese Rötung zu vermeiden, wird eine für ein Molekül gebildetes Dihydroisoindol und ein Molekül gebildetes Ammoniak berechnete Menge verd. Salzsäure in die Vorlage gegeben und das Destillat oft durchgeschüttelt, so dass sich das luftbeständige salzsaure Salz bildet. Versucht man aus diesem die Base in Freiheit zu setzen, so erhält man ein Oel, das sich an der Luft sehr schnell zersetzt. Es wurde deshalb von einer Reindarstellung der Base Abstand genommen und ihr Chlorhydrat bereitet. Dieses erhält man, wenn das mit Salzsäure neutralisierte Destillat im Vakuum bei 40° bis auf ein kleines Volumen eingeengt wird. (Beim Eindampfen an der Luft färbt sich die Lösung dagegen unter Zersetzung tiefbraun.) Die während des Einengens im Vakuum abgeschiedene krystallinische Masse wird abgesogen und mit Aether ausgewaschen. An der Luft färbt sie sich oberflächlich schwach hellblau, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Sie lässt sich umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser oder Aethylessigester, ferner durch Lösen in Chlorofrom und darauffolgendes Ausfällen mit Petroläther. Die reine bei 130° getrocknete Substanz schmilzt bei 203°. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure und Kaliumferrocyanid bildet sie Doppelsalze, dagegen nicht mit Kaliumbichromat.

Der Analyse zufolge liegt 1-Propyldihydroisoindolchlorhydrat

vor:

I. 0,2080 g Substanz lieferten 0.5165 g CO_2 und 0,1573 g H_2O.

II. 0,1870 g Substanz lieferten 0,4495 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.

III. 0,1983 g Substanz lieferten 0,4847 g CO_2 und 0,1493 g H_2O.

IV. 0,1538 g Substanz gaben 0,1093 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{16}NCl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C : 66,83	67,74	65,56	66,67	—	pCt.
H : 8,10	8,40	8,46	8,37	—	„
Cl : 17,97	—	—	—	17,64	„

Butylidenphtalid.

50 g käufl. Isovaleriansäureanhydrid werden mit 50 g valeriansaurem Natrium und 50 g Phtalsäureanhydrid in einem Kolben 5—7 Stunden im Oelbade auf 220° erhitzt. Es findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, deren Aufhören das Ende der Reaktion anzeigt. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Erkalten teilweise fest, teilweise dickflüssig ist, wird mit heissem Wasser übergossen und stark durchgeschüttelt, bis sich die festen Anteile gelöst haben. Das entstandene dunkelbraune Oel schüttelt man mit verdünntem Ammoniak unter Kühlung so lange durch, bis die Flüssigkeit bleibend schwach alkalisch reagiert; dann wird die ganze Lösung in einen mehrere Liter

fassenden Kolben übergespült und ca. 24 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen geht sehr langsam ein hellgelbes Oel über, das beim Erkalten teilweise erstarrt. Das Destillat samt Oel wird ausgeäthert, der Aether zum grössten Teil aus dem Wasserbade abdestilliert, dann in eine Schale gegossen und die letzten Reste Aether im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein hellgelbes Oel, aus dem sich nach eintägigem Stehen grosse glänzende hellgelbe Krystalle absetzen, während der grössere Teil ölig bleibt. Von dem festen Produkt bildeten sich im besten Falle 7.5 g aus 50 g Isovaleriansäureanhydrid, daneben von dem öligen 11 g, so dass im ganzen 37 % der Theorie als Ausbeute erzielt wurden. Die langwierige Wasserdampfdestillation erwies sich als unerlässlich, um das Reaktionsprodukt zu reinigen und so eine einigermassen brauchbare Ausbeute an krystallisierendem Produkt zu erhalten. Das übergegangene Oel wurde als ein Gemisch von isomeren Butylidenphtaliden, die ein Auskrystallisieren gegenseitig erschwerten, erkannt. Schon nach eintägigem Stehen fielen, wie oben erwähnt, grosse glänzende Krystalle (Smp. 97°) aus, die durch Absaugen oder durch Amylalkohol, worin das Oel leichter löslich ist, vom Oel getrennt wurden. Nach Verlauf von mehreren Wochen fiel ein weiterer krystallinischer Anteil aus, der beim schnellen Erhitzen zwischen 190° und 194° schmolz. Zur Analyse reichte die hiervon erhaltene Menge nicht aus.

Die ersten Krystalle sind löslich in Alkalien, ferner in Alkohol, Benzol und allen gewöhnlichen Krystallisationsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

Aus Benzol oder Amylalkohol lassen sie sich in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Smp. 97° erhalten. Dieselben wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Öl wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach mehrmaliger Destillation ging bei 179—180° unter 19 mm Druck ein hellgelbes Öl über, das gleich den Krystallen analysiert wurde.

Die Analyse ergab, dass sowohl das feste wie das ölige Produkt die Zusammensetzung des Butylidenphtalids

hat und die Reaktion wie bei der Bildung der anderen Phtalide verlaufen ist.

I. 0,1879 g der festen Substanz lieferten 0,5277 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.

II. 0,1827 g des Öls lieferten 0,5066 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{22}H_{12}O_2$	I	II
C : 76,60	77,58	75,64 pCt.
H : 6,38	6,40	6,38 -

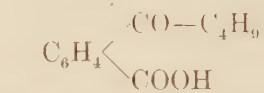
Beide Butylidenphtalide lassen sich auch durch Kondensation von Isovaleriansäure mit Phtalsäureanhydrid erhalten, indem man diese mit valeriansaurem Natrium im Ölbade auf 190° erhitzt und das Reaktionsprodukt ebenso weiter behandelt, wie das obige. Die Ausbeute war aber bedeutend schlechter.

Die auf die berechneten Werte schlecht stimmende Analyse des öligen Butylidenphtalids machte eine

weitere Charakterisierung desselben erwünscht; es wurden daher die nächsten Reaktionen sowohl mit dem festen wie mit öligem Produkt vorgenommen.

Bildung der Säure aus dem Anhydrid.

1 g krystall. Butylidenphtalid wird mit 10 ccm mässig koncentrierter Kalilauge gekocht; es tritt plötzlich Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure ein. Aus der Lösung wird mit Salzsäure Valerophenon-o-karbonsäure



als Öl abgeschieden. Mit Äther ausgezogen bildet sie ein helles Öl, das erst nach sehr langer Zeit (ev. nach mehreren Wochen) erstarrt. Ist man erst einmal im Besitz einiger Krystalle, so kann man die Krystallisation leicht einleiten und schnell vollständig zu Ende führen. Die Substanz wird aus Aethylessigester-Ligroin umkrystallisiert, sodann aus ätherischer Lösung durch Petroläther ausgeschieden, abgesogen und über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Nadeln liegt bei 88°.

Die Analyse ergab:

0,1419 g Substanz lieferten 03,653 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.

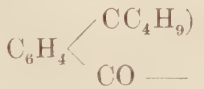
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C : 69,90	70,21 pCt.
H : 6,80	7,02 -

Aus dem öligen Phtalid wurde durch die gleiche Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure ein helles Oel gebildet, aus dem sich nach mehrmonatlichem Stehen im Eisschrank eine geringe Menge von Krystallen

abgeschieden hatte. Da das Oel bei der Destillation in das Anhydrid zerfällt, so war eine Reinigung desselben zur Analyse nicht möglich.

1-Butylphtalazon.

Butylidenphtalid und Hydrazin reagieren in der beim Propylphtalazon angegebenen Weise auf einander. — 7,5 g kryst. Butylidenphtalid werden mit 10 ccm Alkohol und 8 ccm 5.5 fach. normaler wässriger Hydrazinlösung (entsprechend 1,41 g Hydrazin) 2 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der beim langsamen Verdunsten des Alkohols weisse Krystalle ausfallen, die sich aus gleichen Gewichtsteilen Alkohol und Wasser umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 113°, und sie ist 1-Butylphtalazon



Die Analyse ergab:

0,1857 g Substanz lieferten 0,4877 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
C : 71,29	71,62 pCt.
H : 6,93	7,21 -

Das Butylphtalazon lässt sich auch durch Einwirkung von Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung auf das in Alkali gelöste Butylidenphtalid erhalten. Zu dem Zweck werden 7 g Phtalid in 3,5 ccm 33 proc. Natronlauge gelöst und zu der heissen Lösung 5 g Hydrazinsulfat, in 3,5 ccm derselben Lauge gelöst,

gegossen und erhitzt. Dann wird eine Spur Alkohol zugegeben und $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich dabei neben wenigen Krystallen ein Oel ab, das beim Reiben bald zu einer körnigen Krystallmasse gesteht und alsdann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Die Darstellung eines Phtalazons aus dem öligen Butylidenphtalid gestaltet sich analog. 8,8 g öliges Phtalid werden mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm 5,5-fach normaler Hydrazinlösung (= 1.76 g) 2 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein gelber Krystallbrei, der mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Zur Analyse wurde er nochmals in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt. Die weissen Krystalle, die mit hartem Fliesspapier gepresst, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, schliesslich im Luftbade bei ca. 90° getrocknet waren, schmelzen von 104° bis 135°, sind also ein Gemisch, und zwar anscheinend isomerer Substanzen, da die Analyse auf die Formel des Butylphtalazons stimmt.

Dieselbe ergab:

0,1198 g Substanz lieferten 0,3136 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
C	71,29	71,38 pCt.
H	6,93	7,24 -

1.4-Butylchlorphtalazin.

5 g reines Butylphtalazon werden mit 15 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid übergossen und

auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine Lösung, die anfangs hellgrün, später tiefbraun wird. Nach Verlauf von $^3/_4$ Stunden wird sie unter starker Kühlung allmählich in 60 ccm Wasser eingetragen, in dem sie sich mit hellbrauner Farbe löst. Die Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat unter guter Kühlung allmählich mit Ammoniak übersättigt. Die zunächst unverändert bleibende Lösung trübt sich milchig und scheidet schwere Oeltropfen ab, die man ausäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein klarer Syrup, der nicht krystallisiert. In Salzsäure ist er löslich, doch war das Chlorhydrat nicht krystallisiert zu erhalten. Bei der leichten Zersetzlichkeit durch Hitze war eine Reinigung der Base durch Destillation auch im luftverdünnten Raum ausgeschlossen. Zum Nachweis, dass 1.4-Butylchlorphtalazin

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(C_4H_9) \\ CCl \end{matrix} \right\rangle N_2$$

vorlag, wurden schliesslich das Pikrat und das Platinsalz dargestellt. Ersteres schmilzt, nachdem man aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet hat, bei 122°, letzteres bei 216°.

Die Analyse des hellgefärbten flockigen Pikrats ergab folgende Zahlen:

I. 0,2278 g Substanz lieferten 0,4011 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

II. 0,1998 g Substanz gaben bei 25,5° und 754,9 mm Barometerstand 27.7 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,2339 g Substanz gaben 0,0769 g AgCl.

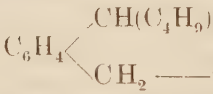
	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_5O_7Cl$:	Gefunden: I	II	III	
C	48,05	48,03	—	—	pCt.
H	3,56	3,76	—	—	-
N	15,57	—	15,42	—	-
Cl	7,90	—	—	8,15	-

Analyse des Platinsalzes: 0,2766 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0636 g Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:	
Pt	22,90	22,99	pCt.

Die Reduktion des 1,4-Butylchlorphtalazin

mit Zinn und Salzsäure führte zum Butyldihydroisoindol



5 g reines Butylchlorphtalazin wurden 6 Stunden mit Zinn und Salzsäure (d = 1.19) auf dem Wasserbade reduciert. Das bei der Reaktion entstehende Produkt ist teils in Lösung, teils als schleimige Masse auf dem Zinn abgeschieden. Das ganze Reaktionsgemenge wurde demgemäss mit Natronlauge stark übersättigt und sofort mit Wasserdämpfen destilliert. Die Base geht mit als weisses Oel über, das sich in wässriger Lösung langsam, an der Luft sehr schnell unter Rotviolettfärbung zersetzt. Das Destillat wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und das Oel ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein schwach rötlich gefärbtes nicht krystallisierendes Oel zurück, das sich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure löst, aber mit diesen keine krystallisierenden Salze giebt. Das Pikrat und Golddoppelsalz scheiden

sich aus der salzsauren Lösung ölig ab. Gut krystallisiert das Platinsalz, wenn man zu der stark verdünnten heissen salzsauren Lösung der Base heisse verdünnte Platinchloridlösung giebt und langsam abkühlen lässt. Es zersetzt sich über 170° erhitzt, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen, welche hinreichend genau auf die berechneten Werte stimmen:

I. 0.2579 g Substanz lieferten 0,3531 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.

II. 0,2966 g Substanz lieferten bei 25° und 756,8 mm Barometerstand 10,2 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,4284 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1122 g Pt.

	Berechnet	Gefunden:			
für $C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$:		I.	II.	III.	
C	37,95	37,34	—	—	pCt.
H	4,74	4,86	—	—	-
N	3,69	—	3,84	—	-
Pt	25,61	—	—	26,19	-

Die vorstehenden Untersuchungen sind neben anderen im Sommer-Semester 1893, Winter-Semester 1893/94 und Sommer-Semester 1894 im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir hier gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die anregende Unterstützung, die er meinen Arbeiten durch seinen Rat und sein Interesse hat zu teil werden lassen. In gleicher Weise bin ich dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. E. Fischer für das meinen Untersuchungen bewiesene Interesse und seine wertvollen Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Maltose ist nicht direkt gährbar.

II.

Acetessigester kann neben der Ketonformel die Oxycrotonsäureformel annehmen.

III.

Die Valenz des Stickstoffs im Glycocoll kann dreiwertig sowie auch fünfwertig sein.

Vita.

Natus sum Otto Alduinus Bromberg in urbe Brasiliae, quae dicitur Porto Alegre, ante diem XVII. Kal. Dec. anno h. s. LXX. patre Martino matre Bertha e gente Schuldt, quos adhuc vivos esse magnopere gaudeo.

Fidei addictus sum evangelicae.

A puero gymnasium adii Wandsbekiense ibique rectore Hermanno Klapp praestantissimo viro maturitatis testimonium adeptus sum.

Deinde per decem semestria Gottingae et Berolini studiis cum aliis tum chemicis physicis mineralogicis operam dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi

Fischer, Friedheim, Gabriel, Grimm, de Hofmann (†), Klein, de Koenen, Kundt (†) Landoldt, Neesen, Nernst, Riecke, Schmoller, Sering, Tiemann, Wagner, Wallach, Zeller.

Exercitationibus interfui in laboratoriis virorum praeclarissimorum

Wallach, de Hofmann (†), Tiemann, Landolt, Fischer, Kundt (†), Klein.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratiam habeo quam maximam semperque habebo.